

Micro-capteurs pour l'évaluation de la qualité chimique des petites rivières péri-urbaines

■ Développements futurs :

- Le capteur enzymatique continuera à recevoir une attention particulière pour assurer sa stabilité. La prochaine étape sera son évaluation sur le terrain courant 2007. Le développement de ce micro-capteur sera poursuivi s'il est possible d'obtenir le financement d'une thèse.
- Le capteur à base de bismuth sera poursuivi par un doctorant (Omar El Tall), dans la perspective d'une soutenance en septembre 2007.
- Les capteurs nitrite (cobalt) et nitrate (palladium) doivent entrer en 2007 en phase d'évaluation en laboratoire afin d'étudier la stabilité des réponses durant plusieurs jours, dans le cadre de la thèse de Koïkoï Soropogui (soutenance prévue en septembre 2007).
- Le minipotentio-stat conçu par le LENAC sera testé sur le terrain aussitôt que disponible, en parallèle avec un système commercial.
- Ce projet est à la recherche de partenariats industriels pour assurer le financement des différents micro-capteurs et leur développement, jusqu'à leur stade pré-industriel.
- Il est évident que les capteurs constituent un enjeu fort en matière de recherche pour ces années futures, mais aussi un investissement lourd.

■ Documents publiés :

- Arkhytova V.N., Dzyadevych S.V., Soldatkin A.P., El'Skaya A.V., Jaffrezic-Renault N., Jaffrezic H., Martelet C. (2001) Multibiosensor based on enzyme inhibition analysis for determination of different toxic substances, *Talanta*, 55, 919-927
- Daudon L. (2003) Etude de marché : les biocapteurs, Rapport de stage IDRAC Lyon, 64p.
- Grandprat J. (2004) Mise en forme et analyse de chroniques physico-chimique. DEUG IUP Montagne - Université de Savoie, CD des données Grézieu-la-Varenne.
- Halary L. (2002) Utilisation des micro-électrodes interdigitées : principe de fonctionnement et applications environnementales, DESS "Mesures physiques, analyses & contrôle", Lyon 1, 50+ annexes
- Halary L. (2003) Rapport d'activité (vacation janvier à mai 2003), 26p.
- Jaffrezic-Renault N. (2001) New trends in biosensors for organophosphorus pesticides, *Sensors*, 1, 60-74
- Khadro B. (2005) Développement de biocapteurs conductimétriques pour le suivi de la matière organique et des nitrates dans les eaux de rivières, Master recherché Science de l'environnement Industriel & urbain (SEIU), INSA de Lyon, 26 juin 2006.
- Legeai S., Bois S., Vittori O. (2006) A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 3-98
- Legeai S., Vittori O. (2006) A Cu/Nafion/Bi electrode for on site monitoring of trace of heavy metals using anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, 560, 184-190
- Maalouf R., Soldatkin A., Vittori O., Sigaud M., Saikali Y., Chebib H., Loir A.S., Garrelie F., Donnet C., Jaffrezic-Renault N. (2006) Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development, *Biomimetic & Supramolecular Systems*, 26, 564-567
- Marrakchi M., Dzyadevych S.V., Namour Ph., Martelet C., Jaffrezic-Renault N. (2005) A novel proteinase k biosensor based on interdigitated conductimetric electrodes for proteins determination in rivers and sewers water, *Sensors & Actuators*, B111-112, 390-395
- Marrakchi M., Dzyadevych S.V., Namour Ph., Kleimann P., Martelet C., Jaffrezic-Renault N., (2005) A microconductimetric biosensor for protein determination in rivers and sewers water, 24-26 Février 2005, Brasov (Roumanie)
- Michaud J.Ch. (2005) Evaluation de micro-capteurs en vue de leur mise en place en rivière, Master recherche en Sciences de l'Environnement Industriel & Urbain (SEIU), Lyon 1, 70p.
- Morel N. (2004) Mesure en continu de la conductivité en rivière à l'aide de micro-capteurs, Rapport de stage de l'Ecole Centrale de Lyon, 28p.
- Namour Ph., Marrakchi M., Dzyadevych S., Ruyschaert F., Martelet C., Jaffrezic-Renault N. (2004) Optimization of biosensor based on interdigitated conductimetric electrodes for the determination of polluting flux in hyporheic zones, Communication orale, COST 629 workshop, 21-22 octobre 2004, Louvain-la-Neuve.
- Ruyschaert F., Breil P. (2004) Assessment of the hyporheic fluxes in a headwater stream exposed to combined sewer overflows, Proceedings of the 5th International Symposium on Ecohydraulics, Madrid (Spain), 12th-17th September 2004, 293-299"
- Soropogui K., Sigaud M., Vittori O. (2006) Alert electrodes for continuous monitoring of nitrate ions in natural water, *Electroanalysis*, 18, 2354-2360.

Résumé:

Les appareils de mesure qualitative en continu doivent être compatibles avec les caractéristiques géomorphologiques et dynamiques des hydrosystèmes étudiés. Pour cela il faut développer des moyens d'investigation présentant des caractéristiques spécifiques : économiques afin de permettre la multiplication des mesures ; autonomes pour limiter les coûts de maintenance ; rapides car adaptés aux événements transitoires, fiables et précis afin de conserver la qualité des mesures actuelles et enfin non perturbateurs pour ne pas modifier les caractéristiques de l'environnement autour du point de mesure. Les prélèvements d'échantillons puis analyses en laboratoire permettent le dosage précis d'un grand nombre de substances chimiques mais ne répondent pas à ces exigences. Les micro-capteurs peuvent apporter une réponse et ouvrent une voie innovante pour la quantification des flux dans l'environnement. Cette fiche détaille l'état d'avancement et les perspectives d'évolution de la mise en œuvre de micro-capteurs in situ destinés à quantifier qualitativement l'évolution de grandeurs physico-chimiques.

■ Cadre Général et contexte

La Directive Cadre Européenne et plus particulièrement son concept de "bon état chimique" des eaux et de "bon état écologique des aquifères", nécessite une évaluation des flux polluants.

Or leur détermination reste jusqu'à ce jour une activité accessoire, et confidentielle dans la majeure partie des programmes de surveillance de la qualité des eaux, notamment en France. L'évaluation de ces flux requiert une métrologie adaptée à des situations variables et même parfois largement imprévisibles induisant des spécificités d'échelle spatio-temporelle non prises en compte par les méthodes d'analyse en laboratoire.

Les objets d'études environnementales vont du prélèvement ponctuel de quelques cm³ constituant l'environnement du micro-organisme ou de l'invertébré à l'exutoire d'un bassin versant de plusieurs km².

Pour obtenir des données synchrones sur l'évolution d'un phénomène en divers points de l'espace étudié, un grand nombre d'analyses est indispensable, avec des stations de mesure réparties de manière pertinente. Ne pas adapter l'échelle spatiale de mesure à celle du phénomène mesuré conduit à des biais préjudiciables à la compréhension des systèmes étudiés. De plus, les pratiques de prélèvement nécessitent des volumes importants et déstructurent totalement le milieu donc la représentativité de la mesure. des recherches conduites dans cette voie sont résumés dans la présente fiche.

...

■ Contacts

Nicole JAFFREZIC (1), Pascal KLEIMANN (2), Philippe NAMOUR (3), Olivier VITTORI (4)

- (1) Laboratoire des Sciences Analytiques UMR CNRS 5180, Université Claude Bernard-Lyon 1, Bâtiment Raulin 5ème étage, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex 1 ; e-mail : nicole.jaffrezic@univ-lyon1.fr
- (2) Laboratoire d'Electronique, Nanotechnologie, Capteurs (LENAC) JE 2266 : Université Claude Bernard-Lyon 1, Bâtiment Léon Brillouin, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex 1, e-mail : pascal.kleimann@lenac.univ-lyon1.fr
- (3) UR Qualité des Eaux & Prévention des Pollutions, Cemagref, 3bis Quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09, e-mail : namour@lyon.cemagref.fr
- (4) Laboratoire d'Electrochimie Analytique, Laboratoire des Sciences Analytiques, 3 rue Victor Grignard, Bât : CPE, 69622 Villeurbanne Cedex, e-mail : vittori@cpe.fr

■ Cadre général et contexte (suite) :

Enfin, les phénomènes environnementaux fortement perturbateurs sont généralement transitoires, aussi est-il fondamental de pouvoir suivre leur évolution à pas de temps court, lié à leur dynamique d'évolution.

Les prélèvements d'échantillons analysés en laboratoire ne permettent pas de décrire de manière satisfaisante les variations spatiales et temporelles des objets de recherche. Cela se traduit dans le meilleur des cas par un nombre d'échantillons élevé, saturant le laboratoire et un coût analytique dissuasif ; voire par une impossibilité de répondre à la demande. De plus, en dépit des efforts déployés, les perturbations induites par les opérations de prélèvement vont nuire à l'aptitude des résultats à décrire l'évolution de l'hydrosystème non perturbé.

Aussi, une chimie de terrain propre à nous renseigner sur la qualité et le fonctionnement des écosystèmes doit s'adapter aux caractéristiques géomorphologiques et dynamiques des hydrosystèmes.

Pour cela il faut développer des moyens d'investigation présentant les qualités suivantes :

- Economiques afin de permettre la multiplication des points de mesure ;
- Autonomes afin de limiter les coûts de maintenance ;
- Rapidité de réponse afin de suivre des événements transitoires ;
- Fiables et précis afin de garder la qualité de mesure actuelle ;
- Non destructifs et non perturbants afin de ne pas modifier les caractéristiques de l'environnement autour du point de mesure.

Si l'analyse en laboratoire permet le déploiement d'un large éventail sophistiqué de techniques analytiques autorisant le dosage précis d'un grand nombre de paramètres, elle ne répond pas à ces exigences. D'où la nécessité de concevoir un nouveau type d'analyses de terrain. Le développement de micro-capteurs adaptés aux conditions de terrain peut apporter une réponse en ouvrant une voie innovante à la quantification des flux dans l'environnement.

■ Objectifs spécifiques de l'étude :

Définir et élaborer des capteurs capables de mesurer certaines caractéristiques physico-chimiques et biochimiques, adaptés aux domaines de variabilité des processus étudiés par l'OTHU, non perturbants, de faible coût et utilisables dans le milieu hyporhéique, permettant l'établissement de chroniques de flux. (évaluation des hauteurs ou des vitesses d'écoulement ?).

■ Les avancées de l'OTHU - Principaux résultats :

La première phase du projet a consisté à définir les paramètres pertinents puis à élaborer un cahier des contraintes spécifiques à l'utilisation de capteurs en rivière. Ensuite il faut sélectionner des principes de mesure applicables.

La synthèse de ces deux phases permet d'envisager le développement des micro-capteurs ci-dessous :

1. micro-capteur de matière organique. Ce micro-capteur utilise la mesure de la concentration des protéines comme estimateur indirect du taux de matière organique dans les eaux. Ce micro-capteur est fondé sur la mesure de la variation de conductivité induite par l'hydrolyse des protéines par un mélange de protéases. Le micro-biocapteur fondé sur le mélange de protéases, de conception et de réalisation simples, a montré de bonnes qualités de réponse, une stabilité dans le temps très satisfaisante (>1 mois) et une bonne sensibilité. Son faible coût doit permettre d'en faire un capteur d'alerte fiable. Ce micro-capteur est déjà validé en laboratoire. Le coût actuel du prototype est d'environ 250 €.
2. micro-capteur métaux lourds I. Ce premier micro-capteur fondé sur un film de bismuth sur cuivre et pellicule de Nafion[®] s'est révélé assez sensible quoique délicat à fabriquer. La fin de la bourse région en septembre 2005 a marqué un arrêt des essais.

3. micro-capteur métaux lourds II. Deux principes de mesure voltamétrique sont en cours d'évaluation : une première avec électrode de carbone vitreux classique et un second avec électrode en films fins de carbone adamantin déposés sur silicium. Les électrodes de type carbone adamantin semblent tout à fait appropriées pour être des capteurs sensibles et fiables en technique par accumulation. La seule inconnue qui reste à explorer est le comportement en milieu naturel
4. micro-capteur nitrite. Ce micro-capteur est fondé sur la voltampérométrie sur électrode de cobalt sur palladium, ou un fil de cobalt pur. Les essais actuels montrent une interférence possible des ions nitrate. Des études devront permettre de trouver le potentiel optimum pour une détection sensible et fiable.
5. micro-capteur nitrate. Ce micro-capteur est fondé sur la voltampérométrie. Les études en cours montrent que les électrodes de cuivre, de palladium et de cuivre sur palladium permettent une détermination en continu de concentration en nitrate. Le fait que ces électrodes présentent un effet mémoire constitue un des verrous technologiques à lever. L'absence de cet effet mémoire est primordiale dans le suivi des variations de nitrates dans l'eau. Au vu des résultats actuels, l'électrode la mieux adaptée et la plus prometteuse est l'électrode de palladium.

Paramètre orphelin : Parmi la liste des paramètres définis lors de la première phase du projet, seul le micro-capteur ammonium n'a pas pu être encore développé.

Une distance importante peut séparer le micro-capteur et la centrale d'acquisition. Afin de minimiser les interférences électromagnétiques pouvant perturber les courants faibles des câbles de liaisons, nous avons opté pour une numérisation du signal au niveau du micro-capteur. Le LENAC a entrepris le développement d'un potentiostat impulsif, léger et transportable. Dans un premier temps, il a été réalisé un prototype de laboratoire ouvert et polyvalent. Cet instrument permettra de définir les besoins opérationnels (nombre de canaux, modes de fonctionnement spécifiques...) à intégrer dans une version miniaturisée.

■ Le cadre d'utilisation :

Le choix de l'implantation des micro-capteurs dans les hydrosystèmes, est un préalable indispensable au suivi de la dynamique de rejets transitoires de polluants.

On attend de la mise au point de micro-capteurs de nombreuses avancées, notamment :

- Le suivi de la dynamique d'apports ponctuels ou diffus en régime transitoire.
- La surveillance de bassin versant.
- Les mesures en parallèle pour suivre dans le temps et l'espace l'évolution des flux polluants.
- La mise en œuvre du système développé, c'est-à-dire l'organisation de plusieurs micro-(bio)capteurs en réseau pour dresser une cartographie en temps réel.
- Les données environnementales descriptives de phénomènes à l'échelle d'un bassin versant.

Toutefois, ce projet comporte encore un certain nombre de limites d'ordre scientifique et économique, à savoir :

- Un manque de sensibilité des micro-capteurs développés qui ne permet pas, pour l'instant, de détecter des variations faibles de la teneur en polluants.
- Un manque de stabilité des capteurs qui oblige à changer les éléments sensibles trop fréquemment.
- La difficulté de trouver les moyens matériels et intellectuels (thèses) pour financer et étudier les différents prototypes.

Des verrous technologiques existent déjà dans la phase d'expérimentation en laboratoire. L'épreuve du terrain, c'est-à-dire le passage au fonctionnement in situ en milieu naturel va certainement faire apparaître de nouveaux problèmes.